



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **130858** (13) **C2**
(51) МПК (2026.01)
C25B 1/00
C01B 32/215 (2017.01)
C01B 32/225 (2017.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНА ОРГАНІЗАЦІЯ
"УКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
ОФІС ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ ТА ІННОВАЦІЙ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки: а 2024 00751 (22) Дата подання заявки: 14.02.2024 (24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: 28.05.2026 (41) Публікація відомостей про заявку: 21.08.2024, Бюл.№ 34 (46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: 27.05.2026, Бюл.№ 21	(72) Винахідник(и): Семенцов Юрій Іванович (UA), Гребельна Юлія Валеріївна (UA), Махно Станіслав Миколайович (UA), Іваненко Катерина Олексіївна (UA), Ігнатенко Олександр Миколайович (UA), Терець Марія Іванівна (UA), Гождзінський Сергій Мартинович (UA), Зайцева Галина Миколаївна (UA), Картель Микола Тимофійович (UA), Ші Юйлі (CN), Ван Дунсін (CN), Лі Тяньцзюнь (CN), У Мін (CN) (73) Володілець (володільці): ІНСТИТУТ ХІМІЇ ПОВЕРХНІ ІМ. О.О. ЧУЙКА НАН УКРАЇНИ, вул. Генерала Наумова, 17, м. Київ, 03164 (UA), НІНБО ЧЖУН У СІНЬ ЦАЙ ЛЯО ЧАНЬ Є ЦІ ШУ ЯНЬ ЦЮ ЮАНЬ Ю СЯНЬ ГУН СІ, 315200, 中国浙江省宁波市镇海区庄市街道中官西路777号15楼, China (CN), Семенцов Юрій Іванович, вул. О. Екстер, 9-а, кв. 299, м. Київ, 02232 (UA), Махно Станіслав Миколайович, вул. Милославська, 39/48, кв. 78, м. Київ, 02097 (UA), Іваненко Катерина Олексіївна, вул. Святошинська, 26, кв. 55, м. Вишневе, Бучанський р-н, Київська обл., 08132 (UA) (56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: CN 102286753 A, 21.12.2011 Expanded graphite and its composites / Yu.I. SEMENSOV et al. ed. M.T. Kartel'. Kyiv: Akadempriodyka, 2019. P. 17-24, 32-39 US 20020008031 A1, 24.01.2002 US 2002038766 A1, 04.04.2022 US 3323869 A, 06.06.1967 GB 1186727 A, 02.04.1970 CN 1102444 A, 10.05.1995 CN 102286753 A, 21.12.2011 CN 107337203 A, 10.11.2017
---	---

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ РОЗШИРЕНОГО ГРАФІТУ

(57) Реферат:

UA 130858 C2

Винахід стосується електрохімічних способів одержання розширеного графіту, з якого виробляють ущільнювачі, композиційні матеріали та вироби для використання в обладнанні підприємств паливно-енергетичного комплексу, нафтохімічної промисловості. Спосіб одержання розширеного графіту, що включає додавання до природного дисперсного графіту розчину сірчаної кислоти, електрохімічну обробку, видалення рідкої фази, промивання деіонізованою водою, обробку розчином біфториду амонію в кислоті, висушування і термообробку. Як електроліт беруть розчин сірчаної кислоти концентрацією 30-94 мас. %, на поверхні анода електрохімічного реактора рівномірно розподіляють суміш дисперсного графіту з електролітом товщиною 4-10 мм, на шар суміші дисперсного графіту з електролітом кладуть пористу мембрану з хімічно стійкої поліпропіленової тканини, на шар мембрани з хімічно стійкої поліпропіленової тканини накладають катод під тиском, що забезпечує електричний контакт з сумішшю дисперсного графіту з електролітом, через суміш дисперсного графіту з електролітом пропускають постійний струм, густина струму 0,50-55 мА/см², кількість електрики, що витрачають 90-120 А·годин/кг, після закінчення процесу електролізу, тверду фазу відокремлюють від розчину, промивають деіонізованою водою до нейтрального рН, до твердої фази додають розчин аміаку до лужної реакції та розчин динатрієвої солі етилендіамінтетраоцтової кислоти з розрахунку 5-40 г солі на 100 г графіту, приготувану суміш нагрівають до 50-100 °С протягом 1-2 годин, потім видаляють рідку фазу фільтруванням, тверду фазу промивають на фільтрі деіонізованою водою до негативної реакції на іони амонію, додають розчин біфториду амонію в хлороводневій кислоті, який беруть з розрахунку 10-20 г біфториду амонію на 100 г природного графіту, витримують при температурі 55-75 °С протягом 5-10 годин, промивають деіонізованою водою до негативної реакції на іони хлору, відокремлюють тверду фазу від розчину, висушують і швидко нагрівають в режимі термоудару до температури 800-1200 °С.

Спосіб забезпечує одержання розширеного графіту з підвищеною чистотою 99,91-99,96 %.

Винахід стосується електрохімічних способів одержання розширеного графіту, з якого виробляють ущільнюючі, у тому числі композиційні матеріали та вироби для використання в обладнанні підприємств паливно-енергетичного комплексу, нафтохімічної промисловості тощо.

Відомий спосіб одержання розширеного графіту, [описаний у патенті US20020008031(A1), МПК C01B 31/00; C01B 31/04, дата публікації 24.01.2002]. Спосіб включає: одержання частинок графіту; занурення частинок графіту у водне електролітне середовище, що містить кислоту та окислювач; вплив на занурені частки графіту анодним струмом; видалення частинок графіту з електроліту та промивання частинок графіту розчинником; видалення надлишку електроліту та розчинника з частинок графіту. Електроліт містить 50-90 об. % H_2SO_4 в якості кислоти і 1-50 об. % HNO_3 як окиснювача. Густина струму, якого зазнають занурені частки графіту, становить від 0,1 мА до 5 А на 1 cm^2 . Частинки графіту піддаються впливу анодного струму приблизно від 1 хвилини до 180 хвилин. Після промивання та видалення надлишку електроліту та розчинника з інтеркальованого графіту, проводять швидке нагрівання протягом приблизно від 1 секунди до 10 хвилин при температурі від 500 до 1000 $^{\circ}\text{C}$. Отримують розширений графіт з насипною густиною від 500 мл/г до 2000 мл/г.

Загальними суттєвими ознаками зі способом, що заявляється, є: занурення частинок графіту у водне електролітне середовище, що містить кислоту та окиснювач; вплив на занурені частки графіту анодним струмом; видалення частинок графіту з електроліту та промивання частинок графіту розчинником; видалення надлишку електроліту та розчинника з частинок графіту та термообробка.

Недоліками аналога є великі енергетичні витрати на електрохімічну обробку графіту.

Відомий спосіб отримання розширеного графіту, [описаний у патенті US2002038766, МПК C01B 31/04; C01B 31/04; C25B 1/00, дата публікації 04.04.2002]. Спосіб отримання, за вказаним патентом-аналогом включає приведення в контакт частинок графіту з розчином органічної добавки розширення, яка може містити карбонову кислоту, вибрану з групи, що складається з нижчих карбонових аліфатичних кислот і дикарбонових кислот, і сумішей з них. Потім графітові частинки піддають електролітичній окислювальній обробці шляхом пропускання струму через розчин між катодом і графітовими частинками, змоченими інтеркалантом, анодом. Густина струму від 0,02 до 0,06 А/ cm^2 при напрузі від 1 до 6 В. Частинки інтеркальованого графіту виймають, промивають та сушать. Температура початку спучування нижче приблизно 200 $^{\circ}\text{C}$.

Загальними суттєвими ознаками зі способом, що заявляється, є: занурення частинок графіту у водне електролітне середовище, що містить кислоту; вплив на занурені частки графіту анодного струму; видалення частинок графіту з електроліту та промивання частинок графіту розчинником; видалення надлишку електроліту та розчинника з частинок графіту та термообробка.

Недоліком аналога є погіршення чистоти продукту, що отримується за рахунок додаткового введення карбонових або дикарбонових кислот.

Відомий спосіб отримання високочистого малосірчастого розширеного графіту, описаний у [патенті CN102286753; МПК C25B 1/00; дата публікації 21.12. 2011 р]. У способі-аналогі поміщають графіт у піч для графітизації, нагрівають до 2800 $^{\circ}\text{C}$, витримують протягом 2 годин, потім пропускають газоподібний хлор і продовжують нагрівання до вмісту вуглецю >99,9 %. Отриманий графіт високої чистоти піддають катодному електролізу в електроліті, що складається з розчину солі амонію і кислоти, вибраної з ряду щавлевої кислоти, оцтової крижаної кислоти, фосфорної кислоти, хлорної кислоти і азотної кислоти. Густина струму 0,10-0,50 А/ cm^2 . Електроліз ведуть протягом 1,0-2,5 години. Потім проводять висушування твердої речовини при температурі 110 $^{\circ}\text{C}$ протягом 2,5 годин і поміщають у муфельну піч з температурою 900-1000 $^{\circ}\text{C}$ на 10 секунд.

Загальними суттєвими ознаками зі способом, що заявляється, є: занурення частинок графіту у водне електролітне середовище, що містить кислоту; вплив на занурені частки графіту електричного струму; видалення частинок графіту з електроліту, висушування та термообробка.

Недоліком аналога є велика енергетична витрата на нагрівання до 2800 $^{\circ}\text{C}$ протягом 2 годин, потім пропускання газоподібного хлору та продовження нагрівання до вмісту вуглецю >99,9 %.

Найбільш близьким до способу, що заявляється, є спосіб отримання розширеного графіту, наведений у [монографії "Expanded graphite and its composites" / Sementsov Yu.L., Revo S.L., Ivanenko K.O., Hamamda S. - Scientific editor M.T. Kartel'. Kyiv: Akademperiodyka, 2019. 226 p. ISBN 978-966-360-397-1 <https://doi.org/10.15407/akademperiodyka.397.226>]. Відповідно до способу-прототипу дисперсний графіт масою 100-200 г попередньо змішували з водним розчином сірчаної кислоти концентрацією 50-57 % у співвідношенні 750-850 cm^3 розчину на 1 кг графіту. Отриману суміш завантажували в корпус реактора та вирівнювали. Зверху на суміш

укладали сепаратор та катод з кришкою. Після просочення сепаратора електролітом включали струм і проводили процес у гальваностатичному режимі. Після анодної обробки - 80 А-годин/кг проводили віджимання суміші графіту на фільтрі, додавали сірчану кислоту та дифторид амонію з розрахунку 10 г дифториду амонію на 100 г графіту. Температура реакції 20-70 °С. Час реакції 2-12 годин. Тверду фазу відмивали від кислоти, висушували і нагрівали в кварцовому реакторі шахтної печі при 1000 °С. Чистота отриманого розширеного графіту 98,5-99,3 %.

Загальними суттєвими ознаками зі способом, що заявляється, є: додавання до природного дисперсного графіту розчину сірчаної кислоти, електрохімічна обробка, видалення рідкої фази, промивання водою, обробка розчином біфториду амонію в кислоті, висушування та термообробка.

Недоліком прототипу є невисока чистота одержуваного розширеного графіту.

В основу винаходу поставлена задача у способі одержання розширеного графіту шляхом зміни параметрів та введення нових операцій забезпечити підвищення чистоти розширеного графіту.

Поставлена задача вирішується тим, що в способі одержання розширеного графіту, який включає додавання до природного дисперсного графіту розчину сірчаної кислоти, електрохімічну обробку, видалення рідкої фази, промивання деіонізованою водою, обробку розчином біфториду амонію в кислоті, висушування і термообробку, згідно способу, що заявляється, як електроліт беруть розчин сірчаної кислоти концентрацією 30-94 %, на поверхні анода електрохімічного реактора рівномірно розподіляють суміш дисперсного графіту з електролітом товщиною 4-10 мм, на шар суміші дисперсного графіту з електролітом кладуть пористу мембрану з хімічно стійкої поліпропіленової тканини, на шар мембрани з хімічно стійкої поліпропіленової тканини накладають катод під тиском, що забезпечує електричний контакт зі сумішшю дисперсного графіту з електролітом, потім через суміш дисперсного графіту з електролітом пропускають постійний струм, густина струму 0,50-55 мА/см², кількість електрики, що витрачається 90-120 Атодин/кг, після закінчення процесу електролізу тверду фазу відокремлюють від розчину, промивають деіонізованою водою до нейтрального рН, потім до твердої фази додають розчин аміаку до лужної реакції і розчин динатрієвої солі етилендіамінтетраоцтової кислоти з розрахунку 5-40 г солі на 100 г графіту, приготувану суміш нагрівають до 50-100 °С протягом 1-2 години, потім видаляють рідку фазу фільтруванням, тверду фазу промивають на фільтрі деіонізованою водою до негативної реакції на іони амонію, додають розчин біфториду амонію в хлороводневій кислоті, який беруть з розрахунку 10-20 г біфториду амонію на 100 г природного графіту, витримують при температурі 55-75 °С протягом 5-10 годин, промивають деіонізованою водою до негативної реакції на іони хлору, відокремлюють тверду фазу від розчину, висушують і швидко нагрівають в режимі термоудару до температури 800-1200 °С.

Згідно зі способом, що заявляється, розчин біфториду амонію в хлороводневій кислоті містить 2-4 % мас. біфториду амонію.

Позитивним ефектом способу є підвищення чистоти розширеного графіту.

Для здійснення способу, що заявляється, брали:

Флотаційно збагачений графіт фірми Xiang Yang, China, що містить 94 % вуглецю;

Флотаційно збагачений графіт марки ГТ-2 Завальєвського графітового комбінату, що містить 96,4 % вуглецю;

Флотаційно збагачений графіт фірми Qing Dao, China, що містить 94,7 % вуглецю;

Флотаційно збагачений графіт фірми Titan Metals and Minerals Limited, India, що містить 97,0 % вуглецю;

Сірчану кислоту, ДСТУ ГОСТ 2184:2018 Кислота сірчана технічна;

Біфторид амонію;

Хлороводневу кислоту ДСТУ 2904-94;

Водний розчин аміаку;

Динатрієву сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти (ЕДТА). Сіль динатрієва етилендіамін-N, N, N', N'-тетраоцтової кислоти, 2-водна (трилон Б);

Воду деіонізовану; стандарт якості MOL-LUB 09619;

Мембрану із поліпропіленової тканини.

Спосіб що заявляється здійснювали наступним чином. Природний флотаційно збагачений графіт, що містить 94-97 % вуглецю, змішують із розчином сірчаної кислоти у співвідношенні 50-100 см³ електроліту на 100г графіту. Як електроліт беруть розчин сірчаної кислоти з концентрацією 30-94 %. На поверхні анода електрохімічного реактора рівномірно розподіляють суміш дисперсного графіту з електролітом товщиною 4-10 мм. На шар суміші дисперсного графіту з електролітом кладуть пористу мембрану з хімічно

стійкої поліпропіленової тканини, яка є добрим сепаратором з низьким опором руху іонів і має достатню товщину. На шар мембрани з хімічно стійкої поліпропіленової тканини накладають катод під тиском, що забезпечує електричний контакт із сумішшю дисперсного графіту з електролітом. Потім через суміш дисперсного графіту з електролітом, пропускають постійний струм, густина струму 0,50-55 мА/см², кількість електрики, що витрачається, 90-120 Атодин/кг. Після закінчення процесу електролізу, тверду фазу відокремлюють від розчину, промивають деіонізованою водою до нейтрального рН. Потім до твердої фази додають розчин аміаку до лужної реакції та розчин динатрієвої солі етилендіамінтетраоцтової кислоти з розрахунку 5-40 г солі на 100 г графіту. Приготовлену суміш нагрівають до 50-100 °С протягом 1-2 годин. Потім видаляють рідку фазу фільтруванням, тверду фазу промивають деіонізованою водою до негативної реакції на іони амонію, додають 2-4 мас. % розчин біфториду амонію в хлороводневій кислоті, який беруть з розрахунку 10-20 г біфториду амонію на 100 г природного графіту, витримують при температурі 55-75 °С протягом 5-10 годин, промивають деіонізованою водою до негативної реакції на іони хлору, відділяють тверду фазу від розчину, висушують і швидко нагрівають в режимі термоудару до температури 800-1200 °С.

Винахід, що заявляється, підтверджується наступними прикладами конкретної реалізації.

Приклад 1. Природний флотаційно збагачений графіт виробництва фірми Xiang Yang, China, що містить 94 % вуглецю, змішують з 30 % розчином сірчаної кислоти у співвідношенні 100 см³ електроліту на 100г графіту. На поверхні анода електрохімічного реактора рівномірно розподіляють суміш дисперсного графіту з електролітом товщиною 10 мм. На шар суміші дисперсного графіту з електролітом кладуть пористу мембрану з хімічно стійкої поліпропіленової тканини, яка є добрим сепаратором з низьким опором руху іонів і має достатню товщину. На шар мембрани з хімічно стійкої поліпропіленової тканини накладають катод під тиском, що забезпечує електричний контакт із сумішшю дисперсного графіту з електролітом. Потім через суміш дисперсного графіту з електролітом пропускають постійний струм, густина струму 0,5 мА/см², кількість електрики, що витрачається, 90 Атодин/кг. Після закінчення процесу електролізу, тверду фазу відокремлюють від розчину, промивають деіонізованою водою до нейтрального рН. Потім до твердої фази додають розчин аміаку до лужної реакції та розчин динатрієвої солі етилендіамінтетраоцтової кислоти з розрахунку 40 г солі на 100 г графіту. Приготовлену суміш нагрівають до 100 °С протягом 1 години. Потім рідку фазу видаляють фільтруванням, промивають тверду фазу на фільтрі деіонізованою водою до негативної реакції на іони амонію, додають розчин біфториду амонію в хлороводневій кислоті, що містить, 4 % мас. біфториду амонію. Цей розчин беруть з розрахунку 20 г біфториду амонію на 100 г природного графіту, витримують при температурі 75 °С протягом 5 годин, промивають деіонізованою водою до негативної реакції на іони хлору, відокремлюють тверду фазу від розчину, висушують і термообробляють при температурі 800 °С. Чистота одержаного розширеного графіту 99,93 %.

Приклад 2. Флотаційно збагачений графіт марки ГТ-2 Завальєвського комбінату графітового, що містить 96,4 % вуглецю обробляли так, як описано в прикладі 1, за винятком того, що змінювали параметри способу, які наведені в прикладі 2 таблиці. Чистота отриманого розширеного графіту 99,91 %.

Приклад 3. Природний графіт фірми Qing Dao, China, що містить 94,7 % вуглецю, обробляли так, як описано в прикладі 1, за винятком того, що змінювали параметри способу. Числові значення параметрів способу наведено у прикладі 3 таблиці, чистота одержаного розширеного графіту 99,95 %.

Приклад 4. Флотаційно збагачений графіт фірми Titan Metals and Minerals Limited, India, що містить 97,0 % вуглецю, обробляли так, як описано в прикладі 1, за винятком того, що змінювали параметри способу, наведені в прикладі 4 таблиці, чистота одержаного розширеного графіту 99,96 %.

Приклади підтверджують досягнення технічного результату: підвищення чистоти одержуваного розширеного графіту 99,91-99,96 %. У прототипу чистота отриманого розширеного графіту становить 98,5-99,3 %.

Таблиця

Пр икл ад №	Вміс т вугл ецю у вихідно му графіті	Конц ентрація сірчаної кислоти, % мас.	Об'єм розчину у сірчан ої кислоти на 100г графіту, см ³	Товщи ни суміш і графі тового поро шку з елект роліт ом, мм	Густ ина стру му, мА/с м ²	Кількі сть елект рики, що витра чається, Атод/кг	Маса ЕДТ А на 100г графі ту, г	Темп ерату ра нагрі вання з ЕДТ А, °С	Час нагрі вання з ЕДТ А, год.	Маса біфтор иду амоні ю на 100 г графі ту, г	Темпе ратура втри муван ня з біфтор идом амонію, °С	Час втрим ування з біфтор идом амонію, год.	Темп ерату ра терм оудару, °С	Чистот а розши реного графіт у, %
1	94,0	30	100	10	0,5	90	40	100	1	20	75	5	800	99,93
2	96,4	50	80	6	10	95	30	80	2	15	70	6	1100	99,91
3	94,7	40	90	4	30	100	35	90	1	20	55	10	1000	99,95
4	97,0	94	50	8	55	120	5	50	2	10	60	7	1200	99,96

Спосіб, який заявляється, може бути реалізований на стандартному устаткуванні з незначними доопрацюваннями.

5

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб одержання розширеного графіту, що включає додавання до природного дисперсного графіту розчину сірчаної кислоти, електрохімічну обробку, видалення рідкої фази, промивання деіонізованою водою, обробку розчином біфториду амонію в кислоті, висушування і термообробку, який **відрізняється** тим, що як електроліт беруть розчин сірчаної кислоти концентрацією 30-94 мас. %, на поверхні анода електрохімічного реактора рівномірно розподіляють суміш дисперсного графіту з електролітом товщиною 4-10 мм, на шар суміші дисперсного графіту з електролітом кладуть пористу мембрану з хімічно стійкої поліпропіленової тканини, на шар мембрани з хімічно стійкої поліпропіленової тканини накладають катод під тиском, що забезпечує електричний контакт з сумішшю дисперсного графіту з електролітом, через суміш дисперсного графіту з електролітом пропускають постійний струм, густина струму - 0,50-55 мА/см², кількість електрики, що витрачають, 90-120 А·год/кг, після закінчення процесу електролізу, тверду фазу відокремлюють від розчину, промивають деіонізованою водою до нейтрального рН, до твердої фази додають розчин аміаку до лужної реакції та розчин динатрієвої солі етилендіамінтетраоцтової кислоти з розрахунку 5-40 г солі на 100 г графіту, приготовлену суміш нагрівають до 50-100 °С протягом 1-2 годин, потім видаляють рідку фазу фільтруванням, тверду фазу промивають на фільтрі деіонізованою водою до негативної реакції на іони амонію, додають розчин біфториду амонію в хлороводневій кислоті, який беруть з розрахунку 10-20 г біфториду амонію на 100 г природного графіту, витримують при температурі 55-75 °С протягом 5-10 годин, промивають деіонізованою водою до негативної реакції на іони хлору, відокремлюють тверду фазу від розчину, висушують і швидко нагрівають в режимі термоудару до температури 800-1200 °С.
2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що розчин біфториду амонію в хлороводневій кислоті містить 2-4 мас. % біфториду амонію.